

## Sulfonyllallene-ene 化合物の Lewis 酸触媒による分子内環化付加反応

渡邊 彰子, 加賀谷英彰, 広井 邦雄

### Lewis Acid-Catalyzed Intramolecular Cycloaddition Reactions of Sulfonyllallene-ene Compounds

Shoko WATANABE, Hideaki KAGAYA, and Kunio HIROI

(Received November 22, 2003)

Lewis acid-catalyzed intramolecular cycloaddition reactions of sulfonyllallene-ene compounds were accomplished. The reaction proceeded with the assistance of  $\text{TiCl}_4$  at room temperature to give [2+2]cycloaddition products in good-high yields and ene products at lower reaction temperature.

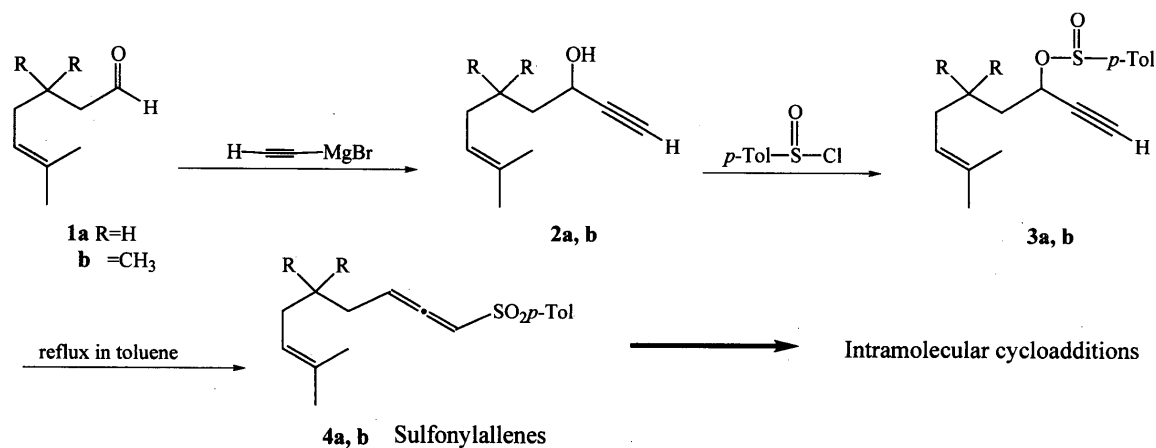
**Key words** — sulfonyllallene; [2+2]cycloaddition reaction; ene reaction; Lewis acid

Allene 基は軸不斉を有する特異的な立体構造を有し, 炭素原子 3 つのユニットを供与する官能基として有機合成化学上広く注目され, 近年では allene の合成法の確立とともに, その反応性および生成物の立体化学に関する研究が数多く報告されている。<sup>1-4)</sup>

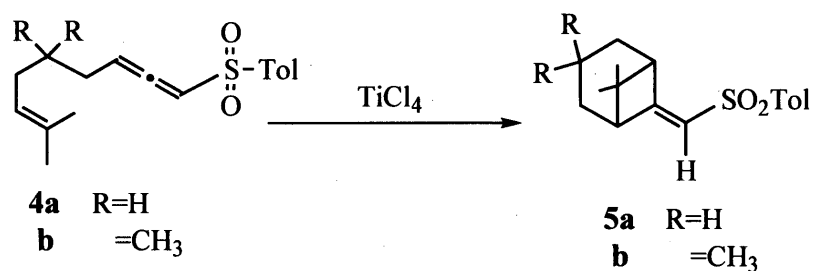
中でも, allene と ene との分子内反応は, その特性を生かした環状化合物構築法の一つとして有用である。しかしながら, allene と ene との分子内環化付加反応においては, 高熱や高圧, 光などを必要とするものが多く, その有用性はあまり確立されていない。<sup>5-10)</sup> そこで, 電子吸引性基として sulfonyl 基を有する allene 部と置

換基を有する olefin 部を同一分子内に有する基質を用い, Lewis 酸触媒による環化付加反応を検討し, 分子内環化付加反応の優先性について検討した。

はじめに, 電子吸引性基を有する sulfonyllallene を以下のように合成した。Aldehyde **1** に Grignard 試薬を用いて propargyl alcohol **2** を合成し, さらに *p*-toluenesulfonyl chloride を用いて **3** を合成した後, toluene 溶媒中, 加熱還流することにより sulfinate-sulfone 転位を行い, olefin 部を有する sulfonyllallene **4** を合成した (Scheme 1)。このようにして得られた **4** を用いて分子内環化付加反応を検討した。



Scheme 1

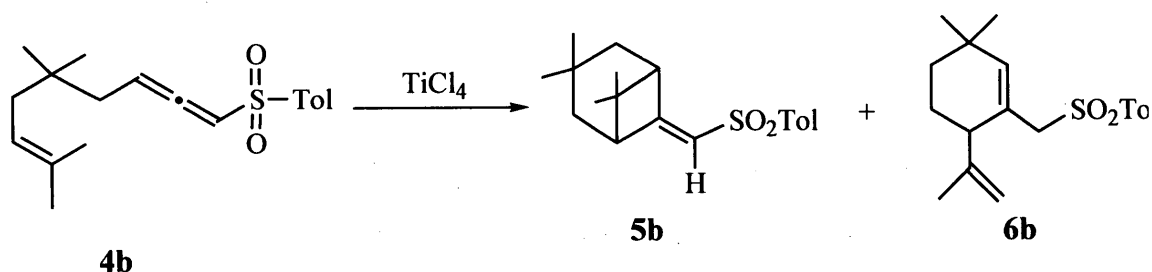


Scheme 2

Table 1.  $TiCl_4$ -Catalyzed Intramolecular [2+2] Cycloaddition Reactions of **4a, b**<sup>a)</sup>

Entry	Substrate	Solvent	Yield (%) of <b>5a, b</b>
1	<b>4a</b>	$CH_2Cl_2$	75
2	<b>4a</b>	$CHCl_3$	67
3	<b>4a</b>	Toluene	77
4	<b>4a</b>	Benzene	75
5	<b>4b</b>	$CH_2Cl_2$	90
6	<b>4b</b>	$CHCl_3$	67
7	<b>4b</b>	Toluene	84
8	<b>4b</b>	Benzene	88

a) The reactions of **4a, b** were carried out at room temperature for 1 h in the presence of  $TiCl_4$  (1.5 equiv.).



Scheme 3

まず, allene 部と ene 部との間に 3 つの炭素鎖を有する sulfonylallene-ene 化合物 **4a, b** に対し, 環化付加反応を検討した. Lewis 酸触媒として 1.5 当量の  $TiCl_4$  を用い, 種々の溶媒中, 室温で反応を行ったところ, **4a, b** ともにいずれの反応溶媒 ( $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ , toluene, benzene) においても, 良好な収率で架橋構造を有する [2+2] 環化付加反応生成物 **5a, b** が得られた. 特に, **4b** に対し反応溶媒として  $CH_2Cl_2$  を用いたとき, 90% の高収率で **5b** が得られた. 結果を Table 1 に示す (Table 1).

次に **4b** に対し, 触媒と反応温度の影響について検討した. **4b** において  $TiCl_4$  を触媒量にして反応を試みたところ, 0.4 当量用いた場合に反応速度および収率はやや低下するものの, 良好な収率 (75%) で **5b** が得られた. さらに 0.2 当量の場合にも反応時間が 13 時間では 49% と中程度の収率だったが, 40 時間反応させた場合には 64% と良好な収率が得られた.

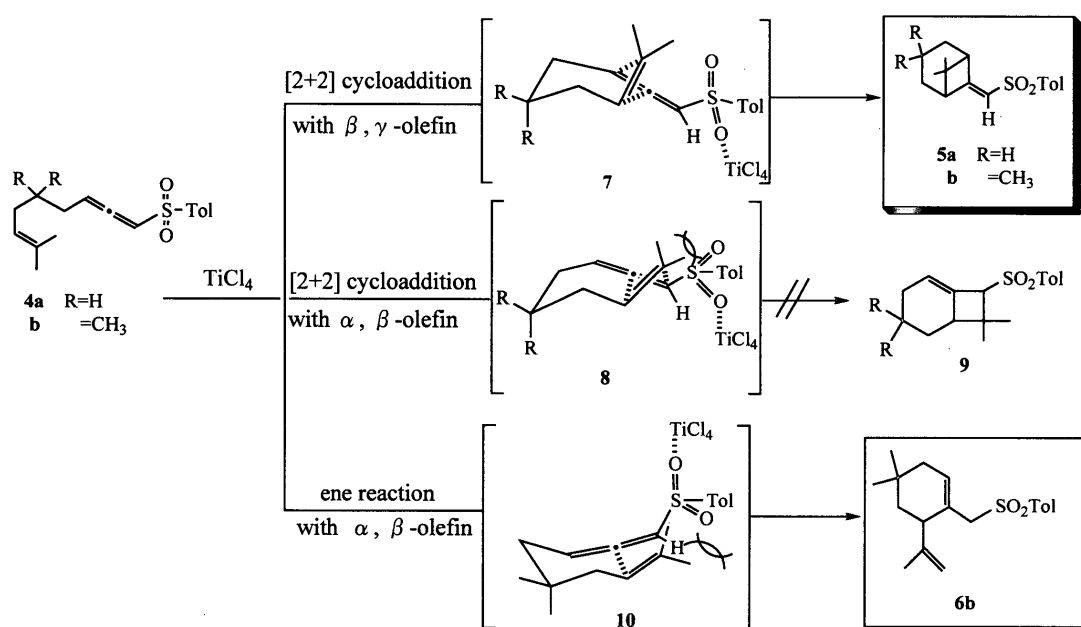
また, 反応温度を室温から低温にして環化付加反応を検討したところ, 室温においては [2+2] 環化付加反応生成物 **5b** のみが得られた

Table 2. Effects of Amount of Catalyst and Reaction Temperature in  $\text{TiCl}_4$ -Catalyzed Intramolecular Cycloaddition Reactions of **4b**<sup>a)</sup>

Entry	$\text{TiCl}_4$ (equiv.)	Temp ( $^\circ\text{C}$ )	Solvent	Time (h)	Yield (%) <sup>b)</sup> of <b>5b</b>	Yield (%) <sup>b)</sup> of <b>6b</b>
1	1.5	r.t.	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1	90	-
2	1.5	r.t.	Benzene	1	88	-
3	1.5	0	Benzene	2	81	11
4	1.5	-40	Benzene	4	78	10
5	0.4	r.t.	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	13	75	-
6	0.2	r.t.	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	13	49	-
7	0.2	r.t.	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	40	64	-

a) The reactions of **4b** were carried out in the presence of  $\text{TiCl}_4$  (0.2 ~ 1.5 equiv.) at r.t. ~ -40  $^\circ\text{C}$ .

b) The yields of **5b** and **6b** were determined by  $^1\text{H-NMR}$  spectral analysis.



Scheme 4

のに対し、0  $^\circ\text{C}$  または -40  $^\circ\text{C}$  においては、[2+2] 環化付加反応生成物 **5b** が良好な収率で得られたが、同時に allene の  $\alpha$ ,  $\beta$  二重結合が反応した ene 反応生成物 **6b** も低収率ながら得られた (Table 2).

これらの実験結果は、次のように説明される。**4a**, **b** の分子内 [2+2] 環化付加反応において、電子吸引性基の sulfonyl 基が  $\text{TiCl}_4$  に配位することにより allene の  $\beta$  位が活性化され、 $\alpha$ ,  $\beta$  二重結合の反応性が特に大きくなることが予想される。しかしながら、 $\alpha$ ,  $\beta$  二重結合が反応し

た **8** の中間体は olefin 部の methyl 基と sulfonyl 基との立体障害が大きいこと、並びに遷移状態で生じる反応系内の歪みのために、形成されにくいと考えられる。そのため反応は allene の  $\beta$ ,  $\gamma$  二重結合部で起こり、**8** に比べてより安定な中間体 **7** を経て進行し、架橋構造を有する **5a**, **b** が優先して得られたと考えられる。このことから、 $\text{TiCl}_4$  に sulfonyl 基の酸素原子が配位したことにより、電子を強く吸引するため、allene の  $\alpha$ ,  $\beta$  二重結合だけでなく  $\beta$ ,  $\gamma$  二重結合にも電子的な影響を与えていることが考えられる。

同様に ene 反応においても allene の  $\alpha$ ,  $\beta$  二重結合の反応性が增大し, **10** の中間体を経て **6a, b** の生成が予想されたが, 実際は反応温度が室温では ene 反応は起こらず, 低温において低収率で ene 反応生成物 **6b** を与えた. これは allene の  $\alpha$ ,  $\beta$  二重結合が関与する ene 反応中間体 **10** に比べて **7** の中間体が立体的により安定で形成しやすいために, [2+2] 環化付加反応が優先的に進行したものと推測される.

また, 本反応は位置特異的であり, [2+2] 環化付加反応および ene 反応, いずれの場合にも olefin 部の置換基の少ない炭素が allene の  $\beta$  位の炭素と反応した生成物のみを与えた (Scheme 4).

以上, sulfonylallene-ene 化合物による分子内環化付加反応を検討し, Lewis 酸として  $\text{TiCl}_4$  を用いたとき, 触媒量でも反応が進行し, [2+2] 環化付加反応生成物が良好な収率で得られ, 低温では低収率ながら ene 反応生成物を与えることがわかった. また, いずれの場合にも反応は位置特異的であり, olefin 部のより置換基の少ない炭素が allene 部の  $\beta$  位の炭素と反応した生成物のみを優先的に与えた. 今後, olefin の置換基や sulfonyl 基の位置を変えることにより反応点を制御し, 選択的な環状化合物の構築法の確立が期待される.

## 実験の部

IR スペクトルは日本分光製 FT-IR-5300 spectrometer を用いて測定した. NMR スペクトルは日本電子製 JNM-LA 400 型又は JNM-EX 270 型装置を用いて測定した. 化学シフトは tetramethylsilane ( $\text{CH}_3$ )<sub>4</sub>Si を内部標準として, ( $\text{CH}_3$ )<sub>4</sub>Si からの ppm で表示した. 結合定数 ( $J$ ) は Hz で表し, シグナルの分裂様式は, 一重線を s, 二重線を d, 三重線を t, 四重線を q, 多重線を m, 幅広線を br と略記した. MS は日本電子製 JMS-DX 303/JMA-DA 5000 SYSTEM high resolution mass spectrometer により測定した. Preparative TLC は E. Merck Silica gel 60 PF-254 を使用して調整し, 140 °C で 3.5 時間加熱して

活性化したものを使用した. Flash column chromatography は充填剤として Merck 製 Kieselgel 60 を使用した.

### 8-Methyl-7-nonen-1-yn-3-ol (**2a**)

25ml の 2 頸丸底フラスコに 6-methyl-5-heptenal (**1a**) (210mg, 1.66mmol) を秤り取り, アルゴン置換後, THF (5ml) を加える. これに, 0 °C にて 0.5M ethynylmagnesium bromide (5.00ml, 2.50mmol) を滴下し, 30 分攪拌する. その後, 室温に昇温し, 16 時間攪拌する. 反応終了後, 反応液を ether で希釈し, 飽和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液, 飽和  $\text{NaCl}$  水溶液で洗浄し, 有機層を無水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥後, 溶媒を減圧溜去する. 得られた粗生成物をシリカゲルを用いた flash column chromatography (ether-hexane 1:5) で分離精製すると **2a** (156mg, 収率 64%) を得る. 同様の操作法により 5,5,8-trimethyl-7-nonen-1-yn-3-ol (**2b**) (収率 77%) を得る.

**2a**: IR (NaCl)  $\text{cm}^{-1}$ : 3832 (OH), 3306 (acetylene).  $^1\text{H-NMR}$  (270MHz) ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.47-1.56 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.60 (3H s,  $\text{CH}=(\text{CH}_3)_2$ ), 1.69 (3H,  $\text{CH}=(\text{CH}_3)_2$ ), 1.67 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}$  (OH)), 2.03 (2H, q,  $J = 7.25\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.37 (1H, brs, OH), 2.46 (1H, d,  $J = 2.14\text{Hz}$ ,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ), 4.37 (1H, t,  $J = 4.95\text{Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{OH})$ ), 5.11 (1H, tt,  $J = 1.32, 7.25\text{Hz}$ ,  $\text{CH}=(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (400MHz) ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 17.7, 25.3, 25.7, 27.5, 37.2, 62.2, 72.8, 85.1, 124.2, 131.9. MS  $m/z$ : 152 ( $\text{M}^+$ ). Exact mass determination: 152.12010 (Calcd for  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  152.1209).

**2b**: IR (NaCl)  $\text{cm}^{-1}$ : 3380 (OH), 3304 (acetylene).  $^1\text{H-NMR}$  (270MHz) ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.96 (6H, s,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 1.60 (3H, s,  $\text{CH}=(\text{CH}_3)_2$ ), 1.72 (3H, s,  $\text{CH}=(\text{CH}_3)_2$ ), 1.70 (2H, d,  $J = 6.27\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$ ), 1.83 (1H, brs, OH), 1.97 (2H, d,  $J = 7.58\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.47 (1H, d,  $J = 2.14\text{Hz}$ ,  $\text{C} \equiv \text{CH}$ ), 4.48 (1H, t,  $J = 5.01\text{Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{OH})$ ), 5.11 (1H, tt,  $J = 1.33, 7.25\text{Hz}$ ,  $\text{CH}=(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (400MHz) ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 15.4, 15.9, 17.1, 24.8, 27.7, 29.5, 38.4, 67.2, 73.1, 84.3, 124.4, 132.7. MS  $m/z$ : 180 ( $\text{M}^+$ ). Exact mass

determination: 180.15030 (Calcd for  $C_{12}H_{20}O$  180.2900).

### 1-Ethynyl-6-methyl-5-heptenyl *p*-Toluenesulfinate (**3a**)

50ml の 2 頸丸底フラスコに **2a** (392mg, 2.68mmol) を秤り取り, アルゴン置換後 pyridine (8ml) を加え, 0℃下で 4-methyl-benzenesulfinyl chloride (618mg, 3.48mmol) の pyridine (8ml) 溶液を滴下し, 室温に昇温した後 15 時間攪拌する. 反応終了後, 反応液を ether で希釈し, 10% HCl 水溶液, 飽和  $NaHCO_3$  水溶液, 飽和 NaCl 水溶液で洗浄し, ether 層を無水  $Na_2SO_4$  で乾燥後, 溶媒を減圧溜去する. 得られた粗生成物をシリカゲルを用いた flash column chromatography (ether-hexane 1:5) で分離精製すると **3a** (473mg, 収率 62%) を得る. 同様の操作法により 1-ethynyl-3,3,6-trimethyl-5-heptenyl *p*-toluenesulfinate (**3b**) (収率 92%) を得る.

**3a**: IR (NaCl)  $cm^{-1}$ : 3292 (acetylene), 3245 (acetylene), 1597 (aromatic), 1136 (SO), 843 (SO).  $^1H$ -NMR (270MHz) ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 1.47-1.56 (2H, m,  $CH_2CH_2CH_2$ ), 1.61 (3H, s,  $CH=(CH_3)_2$ ), 1.71 (3H, s,  $CH=(CH_3)_2$ ), 1.68-1.87 (2H, m,  $CH_2CH(OSOC_6H_4CH_3)$ ), 2.05 (2H, q,  $J = 7.25Hz$ ,  $CH_2CH=(CH_3)_2$ ), 2.42, 2.69 (1H, d,  $J = 2.14Hz$ ,  $C \equiv CH$ ), 2.42 (3H, s,  $C_6H_4CH_3$ ), 5.12 (1H, dt,  $J = 2.14, 6.43Hz$ ,  $CH=C(CH_3)_2$ ), 5.23 (1H, dt,  $J = 7.25, 22.42Hz$ ,  $CHC \equiv CH$ ), 7.33 (2H, d,  $J = 7.91Hz$ , aromatic), 7.79 (2H, d,  $J = 8.24Hz$ , aromatic).  $^{13}C$ -NMR (400MHz) ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 16.4, 22.5, 27.1, 31.9, 44.4, 64.5, 65.9, 82.7, 122.4, 124.8, 124.9, 129.4, 129.6, 133.6, 142.4, 141.9 MS  $m/z$ : 290 ( $M^+$ ). Exact mass determination: 290.12900 (Calcd for  $C_{10}H_{16}O$  290.1300).

**3b**: IR (NaCl)  $cm^{-1}$ : 3297 (acetylene), 3248 (acetylene), 1597 (aromatic), 1136 (SO), 843 (SO).  $^1H$ -NMR (270MHz) ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 0.92 (3H, d,  $J = 2.97Hz$ ,  $CH_3$ ), 0.94 (3H, s,  $CH_3$ ), 1.58 (3H, s,  $CH=(CH_3)_2$ ), 1.71 (3H, d,  $J = 6.76Hz$ ,  $J = 5.44Hz$ ,  $CH=(CH_3)_2$ ), 1.79-1.89 (2H,

m,  $CH_2CH(OSOC_6H_4CH_3)$ ), 1.90-1.96 (2H, m,  $CH_2CH=(CH_3)_2$ ), 2.42, 2.69 (1H, d,  $J = 2.14Hz$ ,  $C \equiv CH$ ), 2.41 (3H, s,  $C_6H_4CH_3$ ), 5.12 (1H, dt,  $J = 2.14, 6.43Hz$ ,  $CH=C(CH_3)_2$ ), 5.09-5.28 (1H, m,  $CHC \equiv CH$ ), 7.33 (2H, m, aromatic), 7.65 (2H, d,  $J = 8.08Hz$ , aromatic).  $^{13}C$ -NMR (400MHz) ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 17.9, 21.5, 26.1, 27.1, 27.2, 33.9, 34.0, 40.8, 47.3, 48.1, 65.7, 75.9, 120.4, 125.0, 125.2, 129.5, 129.6, 133.5, 142.5, 142.9 MS  $m/z$ : 318 ( $M^+$ ). Exact mass determination: 318.16530 (Calcd for  $C_{19}H_{26}O_2S$  318.1684).

### 8-Methyl-1-*p*-toluenesulfonyl-nona-1,2,7-triene (**4a**)

50ml の 1 頸丸底フラスコに **3a** (473mg, 1.63mmol) と calcium carbonate (282mg, 2.82mmol) を秤り取り, toluene (10ml) を加え, 110℃で 22 時間加熱還流する. 反応終了後, 反応液を ether で希釈し, 濾過し, 溶媒を減圧溜去する. 得られた粗生成物をシリカゲルを用いた flash column chromatography (AcOEt-hexane 1:10) で分離精製すると **4a** (314mg, 収率 67%) を得る. 同様の操作法により 5,5,8-trimethyl-1-*p*-toluenesulfonylnona-1,2,7-triene (**4b**) (収率 88%) を得る.

**4a**: IR (NaCl)  $cm^{-1}$ : 1954 (allene), 1597 (aromatic), 1321 ( $SO_2$ ), 1148 ( $SO_2$ ).  $^1H$ -NMR (270MHz) ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 1.38-1.46 (2H, m,  $CH_2CH_2CH_2$ ), 1.58 (3H, s,  $CH=(CH_3)_2$ ), 1.68 (3H, s,  $CH=(CH_3)_2$ ), 1.95-2.03 (2H, q,  $J = 7.25Hz$ ,  $CH_2CH=(CH_3)_2$ ), 2.06-2.15 (2H, dq,  $J = 2.97, 6.92Hz$ ,  $CH_2C=C=C$ ), 2.43 (3H, s,  $C_6H_4CH_3$ ), 5.04 (1H, tt,  $J = 1.32, 7.25Hz$ ,  $CH=C(CH_3)_2$ ), 5.83 (1H, dt,  $J = 5.94, 6.92Hz$ ,  $CH_2CH=C=C$ ), 6.18 (1H, dt,  $J = 2.97, 5.94Hz$ ,  $CH_2CH=C=CH$ ), 7.33 (2H, d,  $J = 7.91Hz$ , aromatic), 7.79 (2H, d,  $J = 8.24Hz$ , aromatic).  $^{13}C$ -NMR (400MHz) ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 17.7, 21.6, 25.7, 27.2, 27.3, 28.5, 101.1, 101.4, 123.6, 127.7, 129.7, 132.2, 144.3, 205.5. MS  $m/z$ : 290 ( $M^+$ ). Exact mass determination: 290.12700 (Calcd for  $C_{10}H_{16}O$  290.1300).

**4b**: IR (NaCl)  $cm^{-1}$ : 1954 (allene), 1597 (aromatic), 1323 ( $SO_2$ ), 1148 ( $SO_2$ ).  $^1H$ -NMR

(270MHz) (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.88 (6H, s, CH<sub>3</sub> × 2), 1.59 (3H, s, CH=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.71 (3H, s, CH=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.86-1.91 (2H, m, CH<sub>2</sub>CH=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.10-2.05 (2H, m, CH<sub>2</sub>C=C=C), 2.43 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 5.16 (1H, tt,  $J = 1.21, 7.25$ Hz, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.80 (1H, dt,  $J = 5.96, 8.41$ Hz, CH<sub>2</sub>CH=C=C), 6.16 (1H, dt,  $J = 2.31, 5.94$ Hz, CH<sub>2</sub>CH=C=CH), 7.33 (2H, d,  $J = 7.91$ Hz, aromatic), 7.79 (2H, d,  $J = 8.41$ Hz, aromatic). <sup>13</sup>C-NMR (400MHz) (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 17.9, 21.6, 26.1, 26.5, 35.0, 39.9, 40.2, 97.8, 100.1, 127.6, 128.4, 129.5, 129.8, 133.6, 138.8, 144.3, 205.9. MS  $m/z$ : 318 (M<sup>+</sup>). Exact mass determination: 318.16530 (Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>S 318.1700).

#### 4a を用いた TiCl<sub>4</sub> による分子内環化付加反応の一般的操作法

試験管に **4a** (29.0mg, 0.1mmol) を秤り取り, アルゴン置換後, dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (1.0ml) を加え, アルゴン気流下, 1.0M の titanium tetrachloride (TiCl<sub>4</sub>) (0.15ml, 0.15mmol) 溶液を滴下し, 1時間攪拌する. 反応終了後, 反応液を chloroform (CHCl<sub>3</sub>) で希釈し 10%NaOH 水溶液, 飽和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液, 飽和 NaCl 水溶液で洗浄し, CHCl<sub>3</sub> 層を無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後, 溶媒を減圧溜去する. 得られた粗生成物をシリカゲルを用いた preparative TLC (AcOEt-Hexane 1:8) で分離精製すると 7-(*p*-toluenesulfonylmethylene)-6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]heptane (**5a**) (22mg, 収率 75%) を得る. 同様の操作法により 7-(*p*-toluenesulfonylmethylene)-3,3,6,6-tetramethylbicyclo[3.1.1]heptane (**5b**) (収率 88%) 及び 1-*p*-toluenesulfonyl-6-isopropenyl-3,3-dimethylcyclohexene (**6b**) (収率 11%) を得る.

**5a**: IR (NaCl) cm<sup>-1</sup>: 1597 (aromatic), 1321 (SO<sub>2</sub>), 1148 (SO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (270MHz) (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.92 (3H, d,  $J = 5.44$ Hz, CH<sub>3</sub>), 0.95 (3H, d,  $J = 5.44$ Hz, CH<sub>3</sub>), 1.51-1.84 (6H, m, (CH<sub>2</sub>) × 3), 2.43 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 2.49-2.56 (1H, m, CH), 2.64-2.71 (1H, m, CH), 6.13 (1H, dt,  $J = 3.30, 4.27$ Hz, C=CH), 7.33 (2H, d,  $J$

= 7.91Hz, aromatic), 7.79 (2H, d,  $J = 8.24$ Hz aromatic). <sup>13</sup>C-NMR (400MHz) (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 21.6, 27.9, 29.1, 31.5, 39.6, 41.9, 48.1, 49.7, 101.3, 117.9, 127.5, 129.7, 139.1, 144.0, 200.7. MS  $m/z$ : 290 (M<sup>+</sup>). Exact mass determination: 290.13100 (Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 290.4200).

**5b**: IR (NaCl) cm<sup>-1</sup>: 1597 (aromatic), 1323 (SO<sub>2</sub>), 1147 (SO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (270MHz) (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.92 (6H, d,  $J = 6.27$ Hz, CH<sub>3</sub>), 0.98 (6H, d,  $J = 8.74$ Hz, CH<sub>3</sub>), 1.48-1.77 (6H, m, (CH<sub>2</sub>) × 3), 1.87-1.93 (1H, m, CH), 2.02-2.06 (1H, m, CH), 2.43 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 6.14 (1H, dt,  $J = 2.31, 4.29$ Hz, C=CH), 7.33 (2H, d,  $J = 8.57$ Hz, aromatic), 7.77 (2H, d,  $J = 8.41$ Hz aromatic). <sup>13</sup>C-NMR (400MHz) (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 18.7, 21.0, 21.6, 27.0, 28.4, 31.2, 39.1, 42.2, 46.9, 49.7, 101.3, 117.9, 127.5, 129.7, 144.0, 199.6. MS  $m/z$ : 318 (M<sup>+</sup>). Exact mass determination: 318.16820 (Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 318.1700).

**6b**: IR (NaCl) cm<sup>-1</sup>: 1597 (aromatic), 1323 (SO<sub>2</sub>), 1147 (SO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (270MHz) (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.88 (3H, d,  $J = 8.74$ Hz, CH<sub>3</sub>), 0.92 (3H, d,  $J = 5.77$ Hz, CH<sub>3</sub>), 1.23-1.40 (4H, m, (CH<sub>2</sub>) × 2), 1.53 (3H, s, CH<sub>3</sub>C=C), 2.43 (3H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 3.59, 3.90 (2H, d,  $J = 13.85$ Hz CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>), 3.95 (1H, t,  $J = 2.47$ Hz, CH<sub>2</sub>CH=C), 4.73 (1H, s, C=CH<sub>2</sub>), 4.85 (1H, s, C=CH<sub>2</sub>), 5.56-5.58 (1H, m, C=CH), 7.33 (2H, d, 6.48Hz, aromatic), 7.85 (2H, d,  $J = 8.41$ Hz aromatic). MS  $m/z$ : 318 (M<sup>+</sup>). Exact mass determination: 318.16820 (Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O 318.1700).

#### REFERENCES

- 1) Lukas J. H., Kouwenhoven A. P., Baardman F., *Angew. Chem.*, **87**, 740 (1975).
- 2) Snider B. B., Ron E., *J. Org. Chem.*, **51**, 3643-3652 (1986).
- 3) Persons P. J., Parkes K. E. B., Penkett C. S., *Synlett*, **1995**, 709.
- 4) Hiroi K., Watanabe T., Tsukui T., *Chem. Pharm. Bull.*, **48**, 405-409 (2000).

- 5) Padwa A., Meske M., Murphree S. S., Watterson S. H., Ni Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7071-7080 (1995).
- 6) Bach T., *Synthesis*, **1998**, 683.
- 7) Snider B. B., *Acc. Chem. Res.*, **13**, 426-432, (1980).
- 8) Snider B. B., Hui R. A. H. F., *J. Org. Chem.*, **50**, 5167-5176 (1985).
- 9) Pasto D. J., Yang S. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 152-157 (1984).
- 10) Aben R. W. M., Braverman S., Scheeren H. W., *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 894-897.